

# Chemical equilibria and intrinsic kinetics of reactions in molten nitrate salt

Von der Fakultät 4 – Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität  
Stuttgart zur Erlangung der Würde einer Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Veronika Anna Sötz  
aus Regensburg

Hauptberichter: Prof. Dr. André Thess  
Mitberichter: Prof. Dr. Hubert Motschmann  
Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Siegfried Schmauder  
Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2020

Institut für Gebäudeenergetik, Thermotechnik und Energiespeicherung  
der Universität Stuttgart

2021

## Table of contents

|   |            |
|---|------------|
| <b>Abstract</b> .....   | <b>i</b>   |
| <b>Kurzzusammenfassung in deutscher Sprache</b> .....   | <b>ii</b>  |
| <b>List of symbols, abbreviations and chemical formula</b> .....  | <b>iii</b> |
| <br>  |            |
| <b>1 Introduction</b> .....   | <b>1</b>   |
| 1.1 State-of-the-art technology .....   | 2          |
| 1.2 Motivation .....  | 4          |
| 1.3 State-of-knowledge on nitrate salt chemistry .....  | 5          |
| 1.4 Aims and scope of research .....  | 8          |
| <b>2 Theoretical background and experimental methods</b> .....  | <b>10</b>  |
| 2.1 Chemical thermodynamics .....   | 10         |
| 2.2 Reaction kinetics.....  | 14         |
| 2.3 Experimental methods in comparison .....  | 17         |
| <b>3 Summarizing the results</b> .....  | <b>23</b>  |
| 3.1 Guide through the journal publications .....  | 23         |
| 3.2 Chemical equilibrium of the nitrite forming reaction (N) (Papers I and II) .....  | 24         |
| 3.3 Intrinsic kinetics of the nitrite forming reaction (N) (Paper I) .....  | 27         |
| 3.4 Chemical equilibrium of the oxide forming reaction (O) (Paper III) .....  | 30         |
| 3.5 Intrinsic kinetics of the oxide forming reaction (O) (Paper II).....  | 33         |
| <b>4 Comprehensive conclusions of papers I, II and III</b> .....  | <b>36</b>  |
| <b>5 Summary</b> .....  | <b>40</b>  |
| <b>References</b> .....   | <b>44</b>  |
| <br>  |            |
| <b>Appendix</b> .....   | <b>v</b>   |
| List of journal publications and copyright information .....  |            |
| Paper I: Microkinetics of the reaction $NO_3^- \rightleftharpoons NO_2^- + 0.5 O_2$ in molten sodium nitrate and potassium nitrate salt ..... |            |
| Paper II: With a view to elevated operating temperatures in thermal energy storage - Reaction chemistry of Solar Salt up to 630 °C .....      |            |
| Paper III: Defined purge gas composition stabilizes molten nitrate salt - Experimental prove and thermodynamic calculations .....             |            |

## *Abstract*

The nitrate salt mixture Solar Salt is applied as heat storage material in large-scale energy storage systems that are essential components of concentrating solar power plants to enable dispatchable electricity production. The maximum storage temperature does not exceed 565 °C in existing systems, but is intended to increase in the future to improve the efficiency and the capacity of the storage technology. However, chemical reactions in the molten Solar Salt intensify and accelerate with increasing temperature, leading to thermal instability of the storage material, and to decomposition products including corrosive ions and toxic gases. The decomposition process must be understood to maintain material stability at increased temperatures. In this thesis, the reactions that form the relevant decomposition products are experimentally investigated and mathematically described. The reaction of nitrate ions to nitrite ions constitutes the first step of the decomposition process, and the chemical equilibrium is described in two temperature regimes (450-550 and 560-630 °C). The intrinsic kinetics of the nitrite formation are investigated up to 550 °C by thermogravimetric analysis, and a differential rate law for both forward and reverse reaction kinetics is derived. In a second step, the nitrite ions are considered to decompose to oxide ions. Uniquely, this thesis presents experiments that prove chemical equilibrium including oxide ions in Solar Salt. Adding nitrous gases to a synthetic air purge stabilizes the oxide content, which is demonstrated at 600 and 620 °C. These results are particularly valuable, because oxide ions have shown to aggravate steel corrosion in Solar Salt, and thereby reduce the lifetime of the storage system. The intrinsic kinetics of the oxide formation are investigated in air atmosphere up to 630 °C. A mathematical kinetics description is developed, and the parameters are obtained by fitting the experimental results. Overall, the decomposition reactions form a consistent network, characterized by chemical equilibria and intrinsic kinetics of two reactions. The results can improve molten salt heat storage technology by providing Solar Salt stability predictions at existing and higher operation temperatures.

Titel:

**Chemische Gleichgewichte und die intrinsische Reaktionskinetik in einer Nitratsalzschnmelze**

Die Nitratsalzmischung „Solarsalz“ wird als Wärmespeichermedium in großtechnischen Speichersystemen eingesetzt, die wesentliche Bestandteile von konzentrierenden Solarkraftwerken sind, um die Stromproduktion der Nachfrage anzupassen. Die Speichertemperatur beträgt in bestehenden Systemen maximal 565 °C, soll aber zukünftig ansteigen, um den Wirkungsgrad bei der Verstromung und die Speicherkapazität zu erhöhen. Chemische Reaktionen in Flüssigsalz werden jedoch durch steigende Temperaturen beschleunigt und verstärkt, was zu thermischer Instabilität des Speichermaterials führt und wodurch vermehrt Zersetzungsprodukte einschließlich korrosiver Ionen und toxischer Gase entstehen. Ein grundlegendes Verständnis des Zersetzungsprozesses ist notwendig, um die Materialien bei erhöhten Temperaturen stabil zu halten. In dieser Dissertation sind Reaktionen, die relevanten Zersetzungsprodukte bilden, experimentell untersucht und mathematisch beschrieben. Die Reaktion von Nitrationen zu Nitriten stellt den ersten Schritt des Zersetzungsprozesses dar und das zugehörige chemische Gleichgewicht ist in zwei Temperaturbereichen (450-550 und 560-630 °C) bestimmt. Die intrinsische Kinetik der Nitritbildung ist bis 550 °C durch thermogravimetrische Analyse untersucht. Das differentielle Zeitgesetz enthält die Kinetik der Hin- als auch der Rückreaktion. Die Zersetzung von Nitriten weiter zu Oxidionen wird als zweiter Schritt betrachtet. Erstmals zeigt diese Arbeit Experimente, die ein chemisches Gleichgewicht mit Beteiligung von Oxidionen in Solarsalz belegen. Der Zusatz nitroser Gase zum Spülgas (synthetische Luft) stabilisiert den Oxidgehalt, was bei 600 und 620 °C nachgewiesen ist. Diese Ergebnisse sind besonders wertvoll, da Oxidionen Stahlkorrosion in Solarsalz verstärken. Die intrinsische Kinetik der Oxidbildung ist in Luftatmosphäre bis 630 °C untersucht und mathematisch ausgedrückt. Die Kinetikparameter sind durch Fit der experimentellen Ergebnisse ermittelt. Insgesamt bilden die Zersetzungsreaktionen ein konsistentes Netzwerk, das durch chemische Gleichgewichte und die intrinsische Kinetik zweier Reaktionen beschrieben ist. Die Ergebnisse tragen zur Entwicklung der Flüssigsalz-Wärmespeichertechnologie durch Vorhersage der Solarsalzstabilität bei bestehenden und höheren Betriebstemperaturen bei.